

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48646

(P2001-48646A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース*(参考)
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00	J 4 G 0 3 0
C 0 1 G 29/00		C 0 1 G 29/00	4 G 0 3 1
	33/00	33/00	A 4 G 0 4 8
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J 5 J 0 0 6
H 0 1 L 41/187		H 0 1 P 7/10	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-218064

(22) 出願日 平成11年7月30日 (1999.7.30)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 岩下 修三

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁器及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 非鉛系の磁器であるビスマス層状化合物の耐衝撃性を向上し、高いP/V値を有するとともに共振周波数の温度変化率の小さい磁器およびその製法を提供する。

【解決手段】 ビスマス層状化合物からなる結晶粒子と、タングステンブロンズ型化合物からなる結晶粒子とを含有する。特に、ビスマス層状化合物として  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、タングステンブロンズ型化合物として  $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  および/または  $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$  であることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ビスマス層状化合物からなる結晶粒子と、タングステンブロンズ型化合物からなる結晶粒子とを含有することを特徴とする磁器。

【請求項2】ビスマス層状化合物は $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、タングステンブロンズ型化合物は $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ および/または $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ であるとともに、前記ビスマス層状化合物と前記タングステンブロンズ型化合物とからなる主成分100重量部に対して、Mnを $\text{MnO}_2$ 換算で0.01～1重量部の割合で含有することを特徴とする請求項1記載の磁器。

【請求項3】主成分が $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を40～60体積%、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ および/または $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ を60～40体積%とからなることを特徴とする請求項2記載の磁器。

【請求項4】共振インピーダンスを $R_0$ 、反共振インピーダンスを $R_a$ とした時、 $20 \log(R_a/R_0)$ で表されるP/V値が40dB以上であるとともに、 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ における共振周波数の温度変化率が $-1200 \sim 1200 \text{ ppm}$ であることを特徴とする請求項1乃至3の内いずれか一つに記載の磁器。

【請求項5】ビスマス層状化合物粉末と、タングステンブロンズ型化合物粉末とからなる混合粉末の成形体を、マイクロ波加熱を用いて焼成することを特徴とする磁器の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁器およびその製法に関し、例えば、発振子、超音波振動子、超音波モーターあるいは加速度センサー、ノッキングセンサー、及びAEセンサー等の圧電センサーなどに適し、特に、高周波レゾネータの共振子用圧電材料として好適に用いられる磁器およびその製法に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来から、圧電磁器を利用した電子部品としては、例えばフィルター、共振子、発振子、超音波振動子、超音波モーター、圧電センサー等がある。

【0003】発振子は、マイコンの基準信号発振子用として、例えばコルピッツ型発振回路に組み込まれて利用される。このコルピッツ型発振回路はコンデンサーと抵抗とインバータと発振子とにより構成されており、発振信号を発生させるには、ループゲインと移相量との関係において以下の発振条件を満足させる必要がある。

【0004】すなわち、インバータと抵抗からなる増幅回路における増幅率を $\alpha$ 、移相量を $\theta_1$ とし、また、発振子とコンデンサからなる帰還回路における帰還率を $\beta$ 、移相量を $\theta_2$ としたとき、ループゲインが $\alpha \times \beta \geq 1$ であり、且つ移相量が $\theta_1 + \theta_2 = 360^\circ \times n$  (但し $n=1, 2, 3 \dots$ )であることが必要となる。

【0005】したがって、コルピッツ型発振回路におい

て安定した発振を得るには、ループゲインを大きくしなければならない。そのためには、帰還率 $\beta$ のゲインを決定する発振子のP/V値、すなわち共振インピーダンス $R_0$ および反共振インピーダンス $R_a$ の差を大きくすることが必要となる。尚、P/V値は $20 \log(R_a/R_0)$ の値として定義される。

【0006】従来、この種の磁器としては、 $\text{PbTiO}_3$ や $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ を主成分としたもの、あるいはこれらに加えて第二成分、第三成分として、 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ などを固溶させたもの等が知られている。特に、 $\text{PbTiO}_3$ を主成分とした磁器組成物の場合、比誘電率が300～700と小さく10MHz以上の高周波領域での使用が可能になるなどの特徴を有していた。

【0007】ところが、従来の圧電セラミックス材料である $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ を主成分としたものは生態系に有害なPbを多量に含有しており、環境破壊の観点から、非鉛系の圧電セラミックス材料であるビスマス層状化合物が注目されて開発が進められている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ビスマス層状化合物は、破壊靱性が $0.8 \text{ MPa m}^{1/2}$ と低いために、発振子に内蔵される圧電共振子としては、耐落下衝撃が低いという問題があった。そのために、近年普及が著しい携帯電話やノートパソコン等の携帯機器に実装する上で、落下等の衝撃に対する信頼性に欠けていた。

【0009】また、ビスマス層状化合物はP/V値が高いものの、共振周波数の温度変化率が $\pm 5000 \text{ ppm}$ 以上と大きく、温度変化に対して高精度が要求される発振子用としては使用できないという問題があった。

【0010】従って、本発明は、高いP/V値および小さな共振周波数の温度変化率を有するとともに、耐衝撃性に優れた非鉛系の磁器およびその製法を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の磁器は、ビスマス層状化合物からなる結晶粒子と、タングステンブロンズ型化合物からなる結晶粒子とを含有するもので、特にビスマス層状化合物は $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、タングステンブロンズ型化合物は $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ および/または $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ であるとともに、ビスマス層状化合物とタングステンブロンズ型化合物との組成物100重量部に対して、Mnを $\text{MnO}_2$ 換算で0.01～1重量部の割合で含有することが好ましい。ここで、主成分が $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を40～60体積%、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ および/または $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ を60～40体積%とからなることが望ましい。

【0012】また、本発明の磁器は、 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ の

共振周波数の温度変化率が $-1200 \sim 1200$  ppmであり、かつ共振インピーダンス $R_0$ と反共振インピーダンス $R_a$ とした時、 $20 \log(R_a/R_0)$ で表されるP/V値が40 dB以上であることが望ましい。

【0013】さらに、本発明の製法は、ビスマス層状化合物と、タングステンブロンズ型化合物とからなる混合粉末の成形体を、マイクロ波加熱を用いて焼成する製法である。

【0014】

【作用】本発明の磁器では、ビスマス層状化合物の結晶粒子の界面にタングステンブロンズ型化合物の結晶粒子を存在せしめることにより、結晶粒子間を強固に結合せしめ、かつ、高靱性のタングステンブロンズ型化合物が複合化することによりビスマス層状化合物単体に比べてクラックの進展を阻害することができる。これにより、破壊靱性が改善し、落下等の衝撃に対する抵抗が高まる。

【0015】また、高いP/V値を有するビスマス層状化合物とタングステンブロンズ型化合物との共振周波数の温度変化率を調整して複合化することができるので、P/V値を高く維持したまま、磁器の共振周波数の温度変化率を小さくすることができる。

【0016】特に、高いP/V値を有するビスマス層状化合物として $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、タングステンブロンズ化合物として $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ および/または $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ を選び、焼成時の反応を抑制して複合化することによって高いP/V値を維持できる。

【0017】また同時に、 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ の共振周波数の温度変化率が負の特性を有するビスマス層状化合物としての $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ の共振周波数の温度変化率が正の特性を有するタングステンブロンズ型化合物としての $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ および/または $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ とを選んで、適当な組成比で複合化することにより、共振周波数の温度変化率を小さくできる。

【0018】ところで、ビスマス層状化合物とタングステンブロンズ化合物とからなる主成分100重量部に対して、Mnを $\text{MnO}_2$ 換算で0.01~0.1重量部を添加することにより、緻密化を促進し、より高い靱性を実現できる。

【0019】このような磁器は、マイクロ波焼成により急速に焼結を行って、ビスマス層状化合物とタングステンブロンズ型化合物との反応を抑制し、混合物のまま焼結させることにより、靱性を高め、共振周波数の温度変化率を小さくできる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の磁器は、ビスマス層状化合物からなる結晶粒子と、タングステンブロンズ型化合物からなる結晶粒子とを含有するものである。本発明の磁器内には、Si、Fe、Ga、Al、K、Ca、N

a、Hf、Li等の元素が少量含有しても何ら差し支えない。

【0021】ここで、ビスマス層状化合物としては、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 等があるが、 $\text{XBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (Xはアルカリ土類金属のうち少なくとも1種)、もしくは $\text{X}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (Xはアルカリ金属のうち少なくとも1種)であることが、P/V値が高い点から望ましい。 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ はP/V値が70 dB以上と高く特に望ましい。

【0022】また、タングステンブロンズ型化合物は $\text{Y}_2\text{ZNb}_5\text{O}_{15}$  (Yはアルカリ土類金属のうち少なくとも1種、Zはアルカリ金属のうち少なくとも1種)で書き表せるもののうち $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ および/または $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ がP/V値が特に大きい望ましい。

【0023】それぞれの結晶粒子の平均粒子径は $5 \mu\text{m}$ 以下であることが、機械的特性および破壊靱性向上の点から望ましい。結晶粒子径が $5 \mu\text{m}$ より大きいとき、焼結体の機械的特性が劣化しやすく、複合化による破壊靱性値向上の効果が少ないためである。

【0024】また、本発明における主成分が、ビスマス層状化合物 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を40~60体積%、タングステンブロンズ型化合物 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ および/または $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ を60~40体積%にすると、高いP/V値を維持したまま共振周波数の温度変化率を小さくできるので、特に望ましい。

【0025】これは、複合体の共振周波数の温度変化率が、それぞれの結晶相の存在比率によって規定されるためであり、 $\pm 1200$  ppmの共振周波数の温度変化率の高精度の圧電共振子を得るためには上記の複合比率が望ましい。

【0026】なお、共振周波数の温度変化率を $-1200 \sim 1200$  ppm、P/V値を40 dB以上とすることにより、例えば、コルピッツ型発振回路において、ループゲインを大きくでき、広い温度範囲で安定した発振を得ることができる。

【0027】本発明の磁器においては、焼結を促進するために焼結助剤を添加することが靱性を向上して耐衝撃性を改善するためには好ましい。ビスマス層状化合物とタングステンブロンズ型化合物との焼成を助長するような材料を添加すれば良いが、特にMnが焼結促進に効果がある。

【0028】例えば、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ および/または $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ とからなる主成分100重量部に対してMnを $\text{MnO}_2$ 換算で0.01~1重量部の割合で含有することが望ましい。

【0029】本発明の磁器の製法は、例えば、以下の方法により作製される。まず、例えば、原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{K}_2$

$\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、および $\text{MnO}_2$ の各原料粉末を所定量秤量して、ボールミル等で10～24時間湿式混合し、Bi層状化合物およびタングステンブロンズ型化合物それぞれの混合粉末を作製する。

【0030】ついで、これらの粉末を乾燥した後、800～1200℃で1～3時間仮焼し、ボールミル等にて粉碎する。その後、有機バインダーを混合してスプレードライヤーにてビスマス層状化合物、タングステンブロンズ型化合物それぞれの顆粒を作製する。

【0031】その後、それぞれの顆粒を所望の配合比に混合し、この混合物を所望の成形手段、例えば、ロール成形等のシート成形法、金型プレス法、冷間静水圧プレス法、押し出し成形法、圧延法等により任意の形状に成形する。そして、この成形体を大気中等の酸化雰囲気中で800℃～1220℃の温度で28GHzのマイクロ波において10～60分間で焼成することにより、相対密度90%以上に緻密化する。

【0032】このようにして、緻密で破壊靱性値が高く、衝撃に強く、高いP/V値を有し、かつ共振周波数の温度変化率が小さいという特徴を持つ磁器を得ることができる。

【0033】

【実施例】まず、純度99.9%の $\text{SrCO}_3$ 粉末、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{TiO}_2$ 粉末を組成式 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となる比率で秤量し、ビスマス層状化合物用の混合粉末を作製した。これにMnを $\text{MnO}_2$ 粉末として主成分100重量部に対して表1の値となるように秤量し、添加した。この混合粉末を回転ミルにて16時間混合し、得られたスラリーを乾燥し、大気中にて950℃で、3時間仮焼した。

【0034】一方、 $\text{SrCO}_3$ 粉末、 $\text{NaCO}_3$ 粉末、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末、 $\text{BaCO}_3$ 粉末、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 粉末をタングステンブロンズ型化合物である $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ と $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ とが表1の比率となるように秤量し、添加して混合粉末を作製した。この混合粉末を回転ミルにて16時間混合し、得られたスラリーを乾燥し、大気中にて1000℃で、3時間保持して仮焼した。

【0035】仮焼したビスマス層状化合物とタングステンブロンズ型化合物との粉末を表1の割合で秤量し、これに適量の有機バインダーと水とを加えて混合し、得られたスラリーをスプレードライヤーにて乾燥・造粒した。この顆粒を金型プレスにて1500kg/cm<sup>2</sup>で成形し、縦20mm、横30mm、厚み1mmの成形体を得た。

【0036】次に、成形体を大気中400℃、2時間で脱脂した後、周波数28GHzで最大出力10kWのジャイatronを共振源に用いたマイクロ波発信器を用いたステンレス製のマイクロ波焼成炉を用いて1180℃、30分間保持して相対密度95%以上に焼成した。

【0037】得られた焼結体を縦4.5mm、横10mm、厚み0.18mmに加工して、上下面にAg電極を形成し、150℃で30分間分極処理を行った。

【0038】その後、インピーダンスアナライザーにより、共振・反共振インピーダンス： $R_0$ 、 $R_g$ を測定し、厚みすべり振動の基本波のP/V値を $P/V=20 \times \log(R_g/R_0)$ の式により算出した。これらの結果を表2に示す。また、この方法で、温度を変えて共振周波数を測定し、-20～80℃における温度変化率を算出した。

【0039】一方、焼結体の密度をアルキメデス法を用いて測定し、相対密度に換算した。結晶相をX線回折により同定し、ビスマス層状粒子とタングステンブロンズ結晶粒子の存在について調査した。

【0040】さらに、破壊靱性値測定用として3mm×4mm×40mmの角柱状の焼結体を上記手法により作製し、表面を鏡面加工したサンプルを作製した。破壊靱性値は、IF法により評価、算出した。

【0041】結果を表1および表2に示す。なお、表2における焼成方法の欄で、MWはマイクロ波焼成を、HAは通常の大気中での焼成炉による焼成を示す。また、結晶粒子の欄で、ビスマス層状結晶粒子をBL、タングステンブロンズ結晶粒子をTB、不明はUKとして示した。

【0042】

【表1】

(5) 開2001-48646 (P2001-48646A)

	主 成 分				MnO <sub>2</sub>
試料 No.	Bi層状化 合物  SrBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>  (体積%)	タングステンブロンズ化合物			
		合計  (体積%)	Sr <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>  (モル%)	B <sub>2</sub> KNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>  (モル%)	
※1	100	0	0	0	0.2
2	80	20	70	30	0.2
3	60	40	70	30	0.2
4	50	50	70	30	0.2
5	40	60	70	30	0.2
6	30	70	70	30	0.2
7	20	80	70	30	0.2
※8	0	100	70	30	0.2
※9	50	50	70	30	0.2
10	80	20	80	20	0.2
11	60	40	80	20	0.2
12	50	50	80	20	0.2
13	40	60	80	20	0.2
14	30	70	80	20	0.2
15	20	80	80	20	0.2
16	60	40	90	10	0.2
17	50	50	90	10	0.2
18	40	60	90	10	0.2
19	30	70	90	10	0.2
20	20	80	90	10	0.2
21	10	90	90	10	0.2
22	30	70	80	10	0.01
23	30	70	80	10	0.1
24	30	70	80	10	1

【0043】

【表2】

試料 No.	材 料 特 性					
	P/V値	共振周波数の 温度変化率	破壊靱性 値 ( $K_{IC}$ )	相対密 度	結晶粒 子	焼成方 法
	(dB)	(ppm)	( $MPa m^{1/2}$ )	(%)		
※1	72	-5000	0.8	95	BL	MW
2	70	-3000	1.2	96	BL,TB	MW
3	68	-1000	1.2	97	BL,TB	MW
4	67	0	1.2	98	BL,TB	MW
5	65	1000	1.2	99	BL,TB	MW
6	64	2000	1.2	98	BL,TB	MW
7	63	2960	1.2	98	BL,TB	MW
※8	61	5000	1.2	99	TB	MW
※9	20	-10000	0.9	94	UK	HA
10	70	-2995	1.2	96	BL,TB	MW
11	67	-1120	1.2	97	BL,TB	MW
12	66	-150	1.2	98	BL,TB	MW
13	65	820	1.2	99	BL,TB	MW
14	64	1780	1.2	98	BL,TB	MW
15	62	2760	1.2	99	BL,TB	MW
16	66	-1200	1.2	97	BL,TB	MW
17	65	-750	1.2	98	BL,TB	MW
18	64	100	1.2	99	BL,TB	MW
19	62	950	1.2	98	BL,TB	MW
20	61	1800	1.2	99	BL,TB	MW
21	59	2650	1.2	98	BL,TB	MW
22	59	950	1.2	98	BL,TB	MW
23	57	950	1.4	99	BL,TB	MW
24	45	950	1.2	99	BL,TB	MW

【0044】これらの表1、2から、本発明の磁器は、P/V値45dB以上、共振周波数の温度変化率 $\pm 3000$ ppm以内、破壊靱性 $1.2 MPa m^{1/2}$ 以上、相対密度96%以上の特性を有していた。

【0045】特に、ビスマス層状化合物が40～60体積%では、破壊靱性が $1.2 MPa m^{1/2}$ 、共振周波数の温度変化率が $-1200 \sim 1000$ ppm、P/V値が64dB以上と優れた特性を示している。

【0046】これに対して、ビスマス層状化合物のみのNo. 1は、本発明の範囲外であり、破壊靱性が $0.8 MPa m^{1/2}$ と低く、また、共振周波数の温度変化率も $-5000$ ppmとその絶対値が大きくなっている。

【0047】また、タングステンブロンズ化合物のみのNo. 8は、本発明の範囲外であり、共振周波数の温度変化率が $5000$ ppmと高い。

【0048】さらに、通常のヒーター加熱炉で焼成したNo. 9は、本発明の範囲外であり、破壊靱性 $0.9 MPa m^{1/2}$ 、P/V値20dB、共振周波数の温度変化率 $-10000$ ppmといずれも低レベルになっている。

【0049】表1および表2から明らかなように、ビスマス層状化合物単独の焼結体と比較して、タングステンブロンズ型化合物と複合体を形成することにより破壊靱性値が向上し、PZT並みの靱性を有することが可能となる。また、高いP/V値を保持しつつ、共振周波数の温度変化率の制御が可能となることがわかる。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明の磁器は、ビスマス層状化合物からなる結晶粒子と、タングステンブロンズ型化合物からなる結晶粒子とを含有することにより、高い破壊靱性値と、高いP/V値と、小さな共振周波数の温度変化率を有するため、特に高周波用レゾネータの共振子用圧電磁器として好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

H01L 41/24

H01P 7/10

識別記号

FI

H01L 41/18

41/22

(参考)

101B

A

Fターム(参考) 4G030 AA03 AA04 AA09 AA10 AA16  
AA20 AA25 AA43 BA10 CA01  
CA03 GA09 GA23  
4G031 AA01 AA05 AA06 AA11 AA14  
AA19 AA35 BA10 CA01 CA03  
GA01 GA07  
4G048 AA05 AA06 AB01 AC01 AC03  
AD06 AE06  
5J006 HC07 LA14 LA18